

⑤

Int. Kl. 2:

C 07 D 307/89

①

①9 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 25 46 268 A 1

⑪

# Offenlegungsschrift 25 46 268

⑫

Aktenzeichen:

P 25 46 268.4-42

⑬

Anmeldetag:

16. 10. 75

⑭

Offenlegungstag:

21. 4. 77

11  
2

⑮

Unionspriorität:

②② ③③ ③①

⑯

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol oder Naphthalin

⑰

Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen

⑱

Erfinder:

Bleeschmitt, Kurt, 6707 Schifferstadt; Reuter, Peter, Dipl.-Chem. Dr., 6702 Bad Duerkheim; Wirth, Friedrich, Dipl.-Chem. Dr.; Hornberger, Paul, Dipl.-Chem. Dr.; 6700 Ludwigshafen

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

DT 25 46 268 A 1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Oxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin an einem mit einer katalytisch aktiven, Vanadinpentoxid und Titandioxid enthaltenden Masse beschichteten Trägerkatalysator bei Temperaturen von 350 bis 500°C, bei der man das o-Xylol oder Naphthalin mit einem Sauerstoff enthaltenden Trägergas über den Katalysator leitet, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator der ersten 25 bis 50 Volumenprozent des Katalysatorvolumens in Strömungsrichtung des Gemischs aus o-Xylol oder Naphthalin und Trägergas in der aktiven Masse 0,01 bis 0,3 Gewichtsprozent, bezogen auf Titandioxid, an Rubidium, aber keinen Phosphor und der restliche Katalysator in der aktiven Masse 0,02 bis 0,8 Gewichtsprozent, bezogen auf Titandioxid, an Phosphor, aber kein Rubidium enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch aus Trägergas und o-Xylol oder Naphthalin einen Gehalt an den Kohlenwasserstoffen von 44 bis 100 g/m<sup>3</sup> aufweist.

BASF Aktiengesellschaft

Wle

- 2.

Unser Zeichen: O.Z. 31 625 Hee/Wn

6700 Ludwigshafen, 14. 10. 1975

Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol  
oder Naphthalin

Diese Erfindung betrifft ein vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Oxidation von o-Xylol oder Naphthalin an einem Vanadinpentoxid und Titandioxid enthaltenden Trägerkatalysator.

Bekanntlich wird Phthalsäureanhydrid nach einem großtechnischen Verfahren durch katalytische Luftoxidation von o-Xylol oder Naphthalin in einem Festbettröhrenreaktor hergestellt. Als Katalysatoren sind für dieses Verfahren insbesondere Trägerkatalysatoren geeignet, die aus einem kugelförmigen inerten Träger und der darauf in dünner Schicht aufgebracht katalytisch wirksamen Masse aus Vanadinpentoxid und Titandioxid bestehen. Solche Katalysatoren werden z.B. in der DT-PS 1 442 590 beschrieben. Man hat auch schon Trägerkatalysatoren verwendet, deren katalytische Masse mit Phosphor dotiert ist (DT-OS 1 769 998).

Bei diesen bekannten Verfahren verfährt man im allgemeinen so, daß man ein Gemisch aus einem Sauerstoff enthaltenden Trägergas, wie Luft, und dem zu oxidierenden Kohlenwasserstoff durch eine Vielzahl der in dem Reaktor angeordneten Rohre leitet, in welchen sich der Katalysator befindet. Zur Temperaturregelung sind die Rohre mit einer Salzschnmelze umgeben, in der man eine Temperatur von 350 bis 420°C einhält. Bei dieser Arbeitsweise werden störende Nebenprodukte gebildet, die sich von dem gewünschten Phthalsäureanhydrid nur schwer abtrennen lassen und die die Qualität des Phthalsäureanhydrids beeinträchtigen. Es sind dies bei der Phthalsäureanhydridherstellung aus o-Xylol

3.

vor allem Aldehyd, wie Phthalid, und bei der Verwendung von Naphthalin als Ausgangsmittel insbesondere Naphthochinon.

Die Bildung dieser Nebenprodukte fällt umso höher aus, je mehr die Beladung der Luft mit dem zu oxidierenden Kohlenwasserstoff gesteigert wird. Für eine wirtschaftliche Herstellung sind aber hohe Beladungen der Luft mit den zu oxidierenden Kohlenwasserstoffen erwünscht. Unter hohen Beladungen versteht man Beladungen, die über die untere Explosionsgrenze des Gemischs aus Luft und dem Kohlenwasserstoff hinausgehen, wie Beladungen von 44 bis 100 g o-Xylol oder Naphthalin je m<sup>3</sup> Luft.

Die Entstehung der Nebenprodukte läßt sich z.B. dadurch zurückdrängen, daß man die Oxidation bei höheren Temperaturen, geringeren Gasdrucksätzen (längere Verweilzeit) oder niedrigeren Kohlenwasserstoffbeladungen der Luft durchführt. Dabei sinken jedoch die Ausbeuten an Phthalsäureanhydrid und die Reaktordurchsätze.

Es ist auch schon der Einsatz von Katalysatoren vorgeschlagen worden, deren katalytisch aktive Masse durch Dotierung mit verschiedenen Zusatzstoffen eine Verringerung von Nebenreaktionen bewirken sollte. Auch dies hat jedoch nicht den erhofften Erfolg gebracht. Entweder wurden zu aktive Katalysatoren erhalten, die nur eine niedere Beladung der Luft mit Kohlenwasserstoffen gestatteten und auch schlechte Ausbeuten lieferten, oder die Katalysatoren hatten zu geringe Aktivität, weshalb sie zwar gute Ausbeuten, aber ein stark mit Nebenprodukten verunreinigtes und damit ein Phthalsäureanhydrid von schlechter Qualität ergaben.

Es war deshalb die technische Aufgabe gestellt, ein Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid zu finden, das es gestattet, eine hohe Ausbeute und Reinheit des Produkts auch bei höheren Beladungen des Trägergases mit dem Kohlenwasserstoff zu erreichen.

Es wurde nun gefunden, daß man bei der Herstellung von

- 4 -

Phthalsäureanhydrid durch Oxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin an einem mit einer katalytisch aktiven, Vanadinpentoxid und Titandioxid enthaltenden Masse beschichteten Trägerkatalysator bei Temperaturen von 350 bis 500°C, bei der man das o-Xylol oder Naphthalin mit einem Sauerstoff enthaltenden Trägergas über den Katalysator leitet, besonders vorteilhafte Ergebnisse erzielt, wenn der Katalysator der ersten 25 bis 50 Volumenprozent des Katalysatorvolumens in Strömungsrichtung des Gemischs aus o-Xylol oder Naphthalin und Trägergas in der aktiven Masse 0,01 bis 0,3 Gewichtsprozent, bezogen auf Titandioxid, an Rubidium, aber keinen Phosphor, und der restliche Katalysator in der aktiven Masse 0,02 bis 0,8 Gewichtsprozent, bezogen auf Titandioxid, an Phosphor, aber kein Rubidium enthält.

Nach dem neuen Verfahren wird die katalytische Oxidation der Kohlenwasserstoffe z.B. auf an sich bekannte Weise in einem Röhrenreaktor mit Salzbadkühlung bei Temperaturen von 340 bis 500°C, vorzugsweise 350 bis 400°C durchgeführt. Die Rohre des Reaktors, die einen Durchmesser von 18 bis 40 mm und eine Länge von 2 bis 3,5 m aufweisen, sind mit dem Katalysator gefüllt. Der Katalysator ist ein Trägerkatalysator, der aus einem katalytisch inerten Träger mit einem Durchmesser von 3 bis 13 mm und der darauf in dünner Schicht aufgetragenen katalytischen Masse besteht. Der Träger hat z.B. die Gestalt einer Kugel oder vorteilhaft Ringform. Er besteht aus gesinterten oder geschmolzenen Silikaten, Porzellan, Tonerde, Siliciumcarbid oder Quarz. Die katalytisch aktive Masse, die den Träger mit einer Schichtdicke von 0,05 bis 1 mm überzieht, enthält z.B. 1 bis 30 Gewichtsprozent Vanadinpentoxid und 70 bis 99 Gewichtsprozent Titandioxid. Sie kann gegebenenfalls noch geringe Mengen, z.B. bis zu 5 Gewichtsprozent, bezogen auf die katalytische Masse, an Antimon, Zirkon oder Zinn, z.B. in Form ihrer Oxide enthalten. Die aktive Masse macht etwa 3 bis 50 Gewichtsprozent des fertigen Trägerkatalysators aus.

Erfindungsgemäß sind vom Gesamtvolumen des Katalysators die ersten 25 bis 50, vorzugsweise 30 bis 45 Volumenprozent in

. 3 .

Strömungsrichtung des Gemischs aus dem Kohlenwasserstoff und dem sauerstoffhaltigen Trägergas mit einem Katalysator beschickt, der in der aktiven Masse 0,01 bis 0,3, vorzugsweise 0,5 bis 0,22 Gewichtsprozent, bezogen auf das Titandioxid der aktiven Masse, an Rubidium, aber keinen Phosphor enthält. Der restliche Katalysator enthält in der aktiven Masse 0,02 bis 0,8, vorzugsweise 0,05 bis 0,6 Gewichtsprozent, bezogen auf Titandioxid, an Phosphor, aber kein Rubidium. Die Katalysatorfüllung besteht somit aus zwei Schichten, der Rubidium enthaltenden und der Phosphor enthaltenden Katalysatorschicht. Der Katalysator kann aber auch so angeordnet sein, daß die erste, die Rubidium enthaltende, aber phosphorfremie Katalysatorschicht aus zwei oder mehr Schichten eines Katalysators besteht, dessen Rubidiumgehalt in Strömungsrichtung der Reaktionsgase von Schicht zu Schicht abnimmt. Ebenso kann die Phosphor enthaltende Katalysatorschicht aus zwei oder mehr Schichten eines Katalysators bestehen, dessen Phosphorgehalt in Strömungsrichtung zunimmt. Die Katalysatorschichten können sich in einem Reaktor oder auch in z.B. zwei hintereinander angeordneten Reaktoren befinden. Entscheidend ist nur die räumliche Anordnung der Katalysatoren in Bezug auf die Strömungsrichtung der Reaktionsgase. Bei der Durchführung des Verfahrens in einem üblichen Röhrenreaktor, dessen Rohre z.B. eine Länge von 2 bis 3,5 m haben und in dem die Reaktionsgase bekanntlich von oben nach unten strömen, füllt man die Rohre zuerst, z.B. bis zu einer Füllhöhe von 0,99 bis 2,24 m mit dem Phosphor enthaltenden Katalysator und schichtet dann in einer Füllhöhe von z.B. 0,60 bis 1,44 m den Rubidium enthaltenden Katalysator darüber. Die gesamte Kontaktschütthöhe in den Rohren beträgt etwa 1,80 bis 3,50, vorzugsweise 2,60 bis 3,20 m.

Die Herstellung der Trägerkatalysatoren erfolgt z.B. durch Aufbringen der aktiven Masse auf den Träger in an sich üblicher Weise. Beispielsweise verfährt man so, daß man Vanadinpentoxid oder eine Vanadinverbindung, die beim Erhitzen in Vanadinpentoxid übergeht, wie Ammoniumvanadat oder das Oxalat, Formiat, Acetat, Tartrat oder Salicylat des Vanadins in Wasser

## . 6 .

oder in einem organischen Lösungsmittel, wie Formamid, Diäthylacetamid, Ammoniumrhodanid, geschmolzenem Harnstoff oder einem Alkanol mit dem feinverteilten Titandioxid unter Zugabe der geeigneten Rubidium- oder Phosphorverbindung mischt und die Mischung, die meist eine breiförmige Konsistenz hat, z.B. in einer Dragiertrommel auf den auf 100 bis 450°C vorerhitzten Träger aufsprüht. Das feinverteilte Titandioxid erhält man z.B. durch Mahlen, vorteilhaft in einer Kolloidmühle.

Geeignete Rubidiumverbindungen sind z.B. Rubidiumsulfat, Rubidiumoxid, Rubidiumcarbonat, Rubidiumacetat oder Rubidiumnitrat. Bis auf das Rubidiumsulfat gehen diese Verbindungen bei höherer Temperatur in das Oxid über. Im Kontakt liegt das Rubidium als Rubidiumoxid, Rubidiumsulfat oder Rubidiumvanadat vor. Geeignete Phosphorverbindungen sind z.B. Ammoniumphosphat, Phosphorsäure, phosphorige Säure oder Phosphorsäureester. Titandioxid wird bevorzugt in Form von Anatas eingesetzt, das vorteilhaft eine innere Oberfläche von 3 bis 100, vorzugsweise von 7 bis 50 m<sup>2</sup>/g und eine Korngröße von weniger als 1/μ, wie 0,4 bis 0,8/μ aufweist.

Nach dem neuen Verfahren erhält man Phthalsäureanhydrid in guter Qualität und hoher Ausbeute. Der besondere und überraschende Vorteil ergibt sich daraus, daß die hohe Ausbeute und Qualität auch bei höheren Beladungen der Luft an o-Xylol oder Naphthalin, z.B. bei solchen, die innerhalb des Explosionsbereichs liegen, wie bei Beladungen bis 100 g, vorzugsweise 44 bis 80 g o-Xylol oder Naphthalin je Nm<sup>3</sup> erhalten werden.

Beispiel 1a) Herstellung des Katalysators I:

600 g Steatit-Ringe mit einem äußeren Durchmesser von 8 mm, einer Länge von 6 mm und einer Wandstärke von 1,5 mm werden in einer Dragiertrommel auf 260°C erhitzt und mit einer Suspension, bestehend aus 400 g Anatas mit einer inneren Oberfläche von 11 m<sup>2</sup>/g, 73,2 g Vanadyloxalat (Vanadium-

.4.

gehalt entspricht 41 %  $V_2O_5$ ), 500 g Wasser, 100 g Formamid und 1,09 g Rubidiumcarbonat besprüht, bis das Gewicht der aufgetragenen katalytischen Masse 10 % vom Gesamtgewicht des Katalysators ausmacht. Die so aufgebrauchte katalytisch aktive Masse besteht aus 0,202 Gewichtsprozent Rubidiumoxid (entspricht 0,186 Gewichtsprozent Rubidium), 7,0 Gewichtsprozent Vanadinpentoxid und 92,84 Gewichtsprozent Titandioxid, in der auf 35,3 Atome Vanadium 1 Atom Rubidium kommt. Der Rubidiumgehalt, bezogen auf Anatas, beträgt 0,20.

b) Herstellung des Katalysators II:

Man verfährt wie unter a beschrieben, wobei man jedoch anstelle von Rubidiumcarbonat 4,87 g Ammoniumhydrogenphosphat zugibt. Im fertigen Katalysator macht das Gewicht der aufgetragenen Masse 10 Gewichtsprozent vom Gesamtgewicht des Katalysators aus. Die katalytische Schicht besteht aus 0,3 Gewichtsprozent Phosphor, 7,0 Gewichtsprozent Vanadinpentoxid und 92,7 Gewichtsprozent Titandioxid. Der Phosphorgehalt, bezogen auf Anatas, beträgt 0,32 %.

c) Oxidation

1,60 m des Katalysators II und anschließend 1,20 m des Katalysators I werden in ein 3,25 m langes Eisenrohr mit einer lichten Weite von 25 cm eingefüllt. Das Eisenrohr ist zur Temperaturregelung von einer Salzschnmelze umgeben. Durch das Rohr werden stündlich von oben nach unten  $4,5 \text{ Nm}^3$  Luft mit Beladungen an 97 gewichtsprozentigem o-Xylol bis etwa 60 g geleitet. Dabei werden die in folgender Tabelle zusammengefaßten Ergebnisse erhalten (Ausbeute bedeutet das erhaltene Phthalsäureanhydrid in Gewichtsprozent, bezogen auf 100 %iges o-Xylol oder Naphthalin):

Beladung (g) o-Xylol/ $\text{Nm}^3$ Luft	Salzbad- temperatur °C	Ausbeute Gew. %	Phthalidgehalt im Roh-PSA %
36,8	381	114,1	Spuren
50,1	374	113,8	0,001
60,3	362	114,0	0,003

Vergleichsversuch

Wird nur der Katalysator II in einer Schichthöhe von 2,80 m eingesetzt und die Oxidation bei 375°C und einer Beladung von 37,5 g o-Xylol durchgeführt, so wird Phthalsäureanhydrid in einer Ausbeute von 106 Gewichtsprozent erhalten, das einen Phthalidgehalt unter 0,001 % aufweist. In diesem Fall führen o-Xylolbeladungen von über 42 g wegen der dabei auftretenden hohen Spitzentemperaturen zu Kontaktschädigung.

Verwendet man allein den rubidiumhaltigen Katalysator I, so werden die in der folgenden Tabelle zusammengefaßten Ergebnisse erhalten:

Beladung (g) o-Xylol/Nm <sup>3</sup>	Salzbad- temperatur °C	Ausbeute Gew. %	Phthalidgehalt im Roh-PSA %
37,1	402	114,5	0,06
58,5	378	114,1	0,12

Beispiel 2

Man verfährt wie in Beispiel 1 beschrieben, wobei man jedoch anstelle von o-Xylol Naphthalin oxidiert. Die durch das Kontaktrohr stündlich durchgeleitete Luftmenge beträgt 4 Nm<sup>3</sup> und die Beladung der Luft mit Naphthalin bis 60 g/Nm<sup>3</sup>. Das eingesetzte Naphthalin hat einen Naphthalingehalt von 99,1 % und einen Schwefelgehalt von 0,4 %. Es werden die in der folgenden Tabelle zusammengefaßten Ergebnisse erhalten:

Naphthalinbeladung g Naphthalin Nm <sup>3</sup> Luft	Salzbad- temperatur °C	Ausbeute Gew. %	Naphthochinon im Roh-PSA %
36,1	396	100	0,11
43,0	381	99,5	0,14
49,2	376	99,1	0,14

Wird nur der rubidiumhaltige Katalysator I in der Schichthöhe von 2,80 m eingesetzt, so wird Phthalsäureanhydrid mit 102 Gewicht prozent Ausbeute, aber mit einem Naphthochinongehalt von 2,3 % erhalten.

V r w ndet man allein d n phosphorhaltigen Katalysator II, so wird Phthalsäure anhydrid mit 90 Gewichtsprozent Ausbeute und einem Naphthochinongehalt von 0,04 % erhalten.